

水を使用して95℃で30分間行う通知法をそのまま使用するのが適当であった。また、得られた溶出液中の二酸化硫黄濃度は、溶出液を直接HPLC法で測定するのが適当であった。また、微量定量を必要としない場合は、アルカリ滴定法も適当であった。なお、二酸化硫黄としての定量限界は、HPLC法では試料表面積1 cm<sup>2</sup>当たり1.2 μg(溶出液中の濃度として0.6 μg/mL)、アルカリ滴定法では4 μg/cm<sup>2</sup>(同 2 μg/mL)であった。

本法により、市販の竹製割りばし12試料を検査した結果、9試料より二酸化硫黄として3.98~25.8 μg/cm<sup>2</sup>の亜硫酸類が検出された。なお、同一製品であっても、亜硫酸類の含有量に大きな差があることから、一つの製品につき3回以上の検査を行うことが望ましい。

通知法では、溶出試験の他に材質試験も示されたか、溶出試験の値で指導することにより、材質試験は必要ないものとする。また、指導の基準値は割りばし1膳当たりの量ではなく、表面積当たりの値とすることが望ましく、その値も食品からの摂取量を加味して見直す必要がある。

以下に「割りばしにおける亜硫酸試験法」修正案を記載する。

## 溶出試験 (HPLC法)

### 1 装置

紫外外部吸収検出器付HPLCを用いる。

### 2 試薬・試液

水 超純水(比抵抗値 18 MΩ cm以上、0.22 μmの最終フィルターで濾過したものに窒素ガスを5分間通気させたものを用いる。

トリエタノールアミン(以後TEAと略す) 特級を用いる。

1%TEA溶液 TEA 10 gを水に溶かして1,000 mLとした後、窒素ガスを5分間通気して脱気したものを用いる。

マイクロフィルター 膜材質はPTFE製、孔径0.45 μm、直径13 mmを用いる。

### 3 標準品 標準溶液

亜硫酸水素ナトリウム 特級を用いる。亜硫酸水素ナトリウムは、亜硫酸水素ナト

リウム(NaHSO<sub>3</sub>)とピロ亜硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の混合物であり、標定した試薬を使用する。なお、この標定によって得られた力価は1年間有効である。

標定 亜硫酸水素ナトリウム 約0.5 gを精秤し(w g)、水に溶かして100 mLとする。その10 mLを採り0.05 mol/Lヨウ素溶液(容量分析用)15 mLを加え、次いで塩酸2 mLを加えて直ちに0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム(容量分析用)で滴定する。滴定に用いた0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウムのファクターをf、滴定量をa mL、空試験の滴定量をb mLとしたとき、このNaHSO<sub>3</sub>の二酸化硫黄としての力価は、

$$[3.2 \times f \times (b - a) \times 10 / w / 1,000]$$

である。すなわちこのNaHSO<sub>3</sub> 1 mgは〔力価〕mgの二酸化硫黄を含む。

二酸化硫黄標準原液 二酸化硫黄として100 mgに相当する標定した亜硫酸水素ナトリウムを正確に量り、1%TEA溶液に溶解し100 mLに定容する。さらに1%TEA溶液で10倍希釈したものを二酸化硫黄標準原液とする。この溶液1 mLは100 μgの二酸化硫黄を含有し、冷蔵遮光で3ヶ月間保存可能である。

## 4 試験溶液の調製

試料表面積1 cm<sup>2</sup>当たり2 mLの水を浸出溶液として、95℃で30分間溶出試験を行い、得られた溶出液をマイクロフィルターで濾過したものを試験溶液とする。

## 5 測定法

### (1) 測定

測定条件(一例を次に示すか、適宜変更する)

分離カラム ポリマー系陰イオン交換樹脂(内径4 mm、長さ200 mm、IonPac AS12A(日本タイオネックス(株)製)または同等のもの)を用いる。

カートカラム ポリマー系陰イオン交換樹脂(内径4 mm、長さ50 mm、IonPac AG12A(日本タイオネックス(株)製)または同等のもの)を用いる。

カラム温度 35℃

測定波長 210 nm

溶離液 2.1 mmol/L 炭酸ナトリウム-0.8

mmol/L 炭酸水素ナトリウム

流速 1.5 mL/分

注入量 25  $\mu$ L

オートサンプラのラック温度 4~5°C

## (2) 検量線

二酸化硫黄標準原液(100  $\mu$ g/mL)を1% TEA溶液で適宜希釈し、0.5~100  $\mu$ g/mLの二酸化硫黄標準溶液を作成する。この標準溶液25  $\mu$ LずつをHPLCに注入し、得られたピーク面積または高さから、二酸化硫黄の検量線を作成する。

## (3) 定量

試験溶液25  $\mu$ LをHPLCに注入し、得られたピーク面積または高さを測定し、検量線から二酸化硫黄濃度を求め、試験溶液中の二酸化硫黄濃度を算出する。

## 溶出試験(アルカリ滴定法)

### 1 装置

食品中の亜硫酸測定に用いる通気蒸留装置を用いる。

### 2 試薬・試液

水 蒸留水に窒素カスを5分間通気して脱気したものを用いる。

0.01 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(以下、規定液と略す) 容量分析用を用いる。

過酸化水素、リン酸 特級を用いる。

メチルレノト・メチレンブルー試薬(以下、指示薬と略す) 滴定用を用いる。

エタノール 99.5 v/v%高速液体クロマトグラフ用を用いる(遮光保存)。

消泡用シリコーン油 食品添加物規格品を用いる。

0.3%過酸化水素溶液 過酸化水素1 mLに水を加えて100 mLとしたものを用いる。

リン酸溶液 リン酸100 mLに水240 mLを加えたものを用いる。

### 3 試験溶液の調製

#### (1) 溶出液の調製

試料表面積1 cm<sup>2</sup>当たり2 mLの水を浸出溶液として、95°Cで30分間溶出し、濾過(No. 5A)する。

#### (2) 試験溶液の調製

通気用丸底フラスコに溶出液25 mLを採り、エタノール2 mL、消泡用シリコーン2滴

及びリン酸溶液 10 mLを加え、通気蒸留装置に取り付ける。捕集用フラスコには、0.3%過酸化水素溶液10 mLを採り、指示薬3滴を加えた後、1/10濃度の規定液1~2滴を加えて溶液の色調を緑色とし、通気蒸留装置に取り付ける。次に、窒素カスを0.5~0.6 L/分の速度で通気しながら、通気用フラスコを20分間ガスバーナーで加熱し、亜硫酸類を二酸化硫黄として留出させ、捕集用フラスコに硫酸として捕集した溶液をアルカリ滴定法用試験溶液とする。なお、溶出液の代わりに、同量の水を用いて同様の操作を行って得た溶液を空試験溶液とする。

## 4 滴定

試験溶液及び空試験溶液を規定液で液の色が紫色から灰色を経て緑色になるまで滴定し、次式により溶出液中の二酸化硫黄濃度を求める。

二酸化硫黄濃度( $\mu$ g/mL)

$$= (a-b) \times F \times 320 \times 1/c$$

a 試験溶液の滴定量(mL)

b 空試験溶液の滴定量(mL)

F 規定液のファクター

320 規定液1 mLは二酸化硫黄320  $\mu$ gに相当する。

c 蒸留に用いた溶出液量(mL)

## F 文献

- 1) 山嶋裕季子、田口信夫、斉藤和夫、他 東京衛研年報、48、174-177、1997
- 2) 厚生労働省通知食監発第0121001号 平成15年1月21日
- 3) 厚生労働省監修 食品衛生検査指針 食品添加物編 2003、100-109、2003、(社)日本食品衛生協会、東京
- 4) 松本ひろこ、小川仁志、鈴木敬子、他 食衛誌、329-334、2001
- 5) 日本薬学会編 衛生試験法・注解2000、304-308、2000、金原出版(株)、東京
- 6) 日本薬学会編 衛生試験法・注解2000、1054-1058、2000、金原出版(株)、東京
- 7) 河村葉子、船越かやの、杉田たき子、他 食衛誌、36、731-737、1995

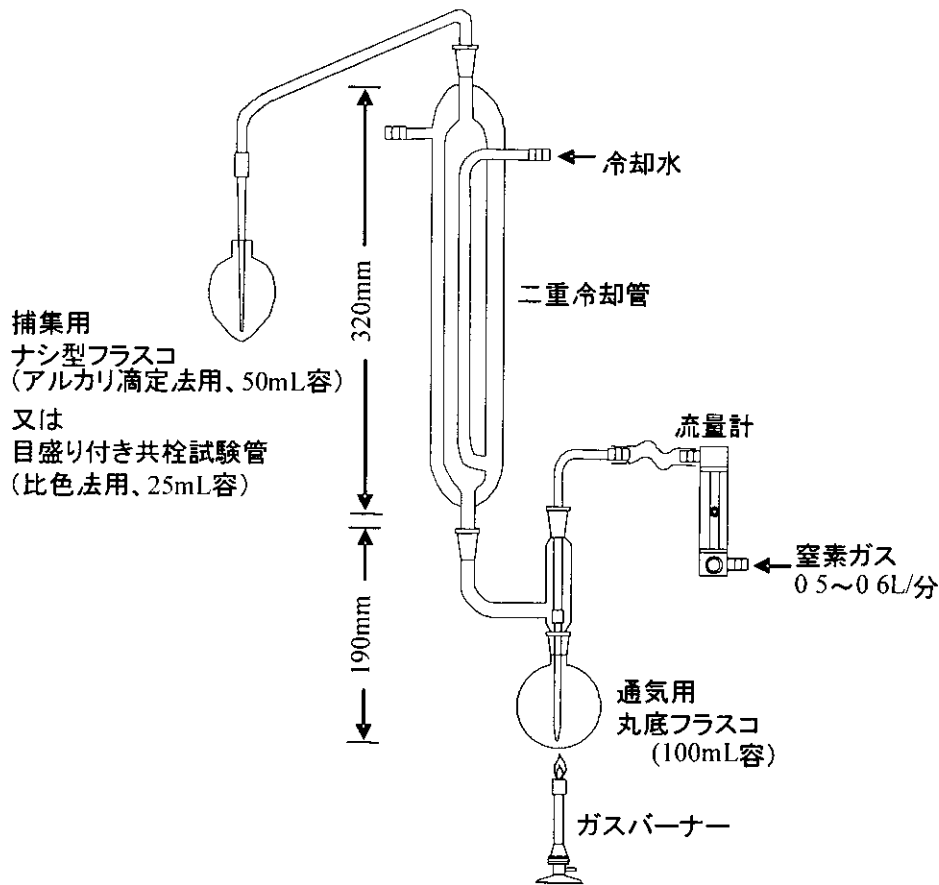


図1. 通気蒸留装置

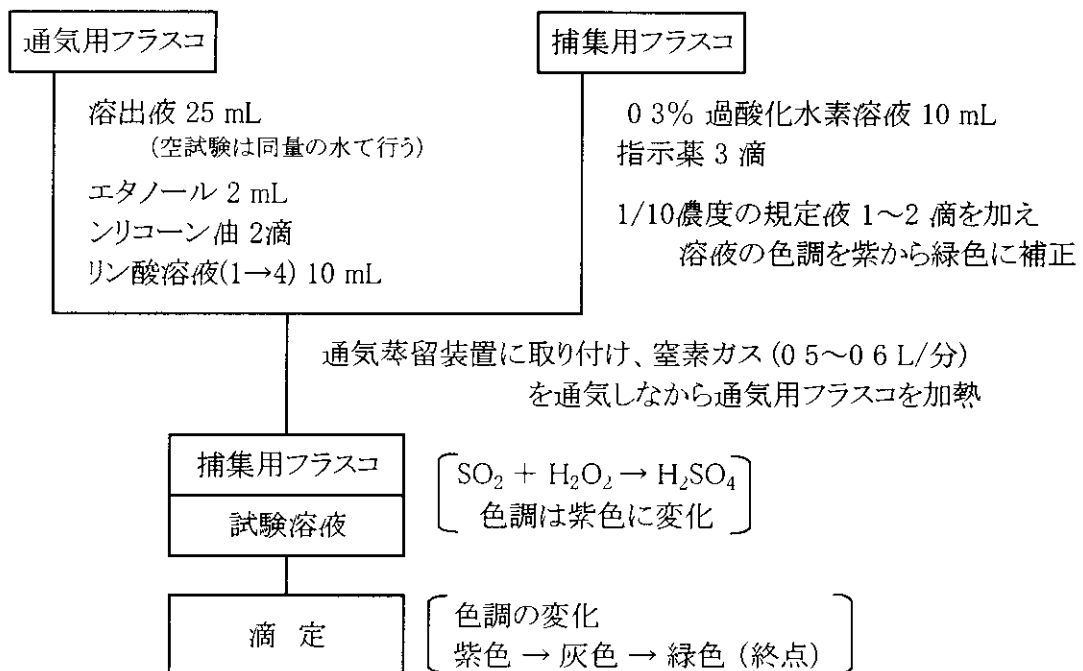


図2 アルカリ滴定法のフローチャート

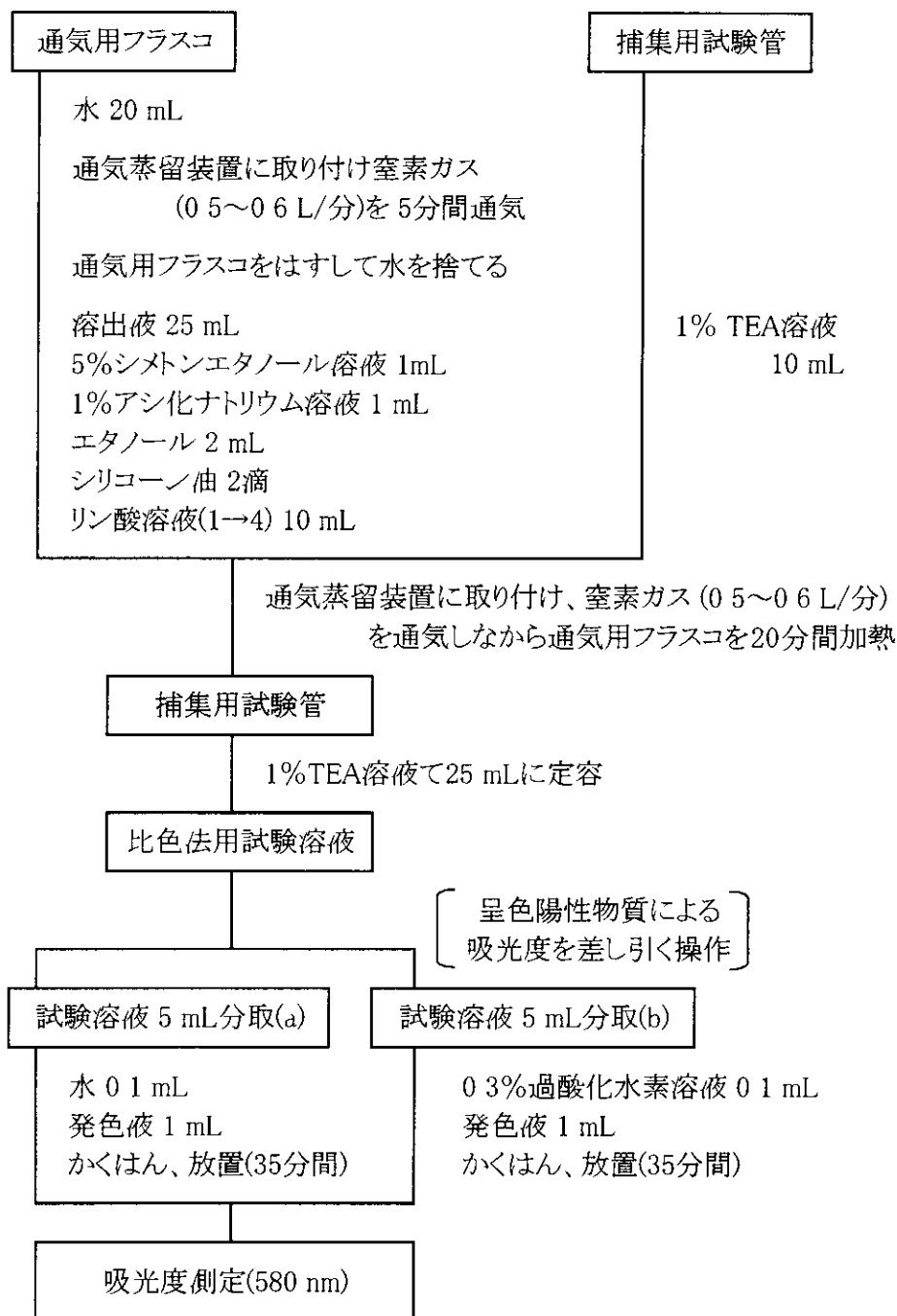


図3 比色法のフローチャート

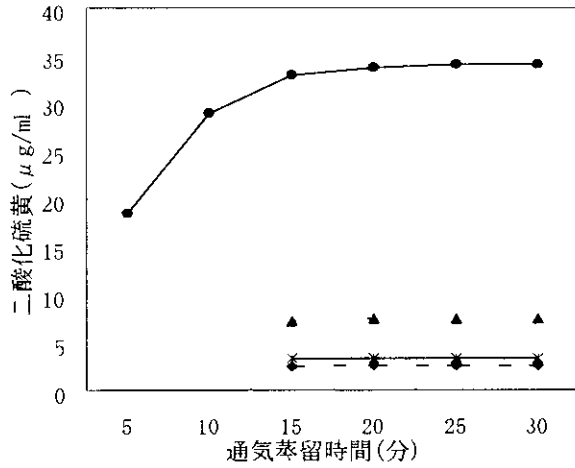


図4 通気蒸留時間と二酸化硫黄留出量との関係

竹製割りばし4試材について、表面積1 cm<sup>2</sup>当たり2 mLの水を用い、95℃、30分間の溶出試験で得られた溶出液を通気蒸留に付し、5分毎に捕集液中の二酸化硫黄濃度を測定した。

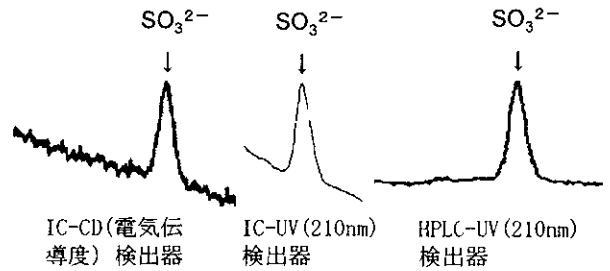


図5 IC-CD(電気伝導度) 検出器、IC-UV(210nm) 検出器及びHPLC-UV(210nm) 検出器による二酸化硫黄標準溶液 (0.25 μg/mL) のクロマトグラム

亜硫酸イオンのピーク部分のみを拡大表示した。

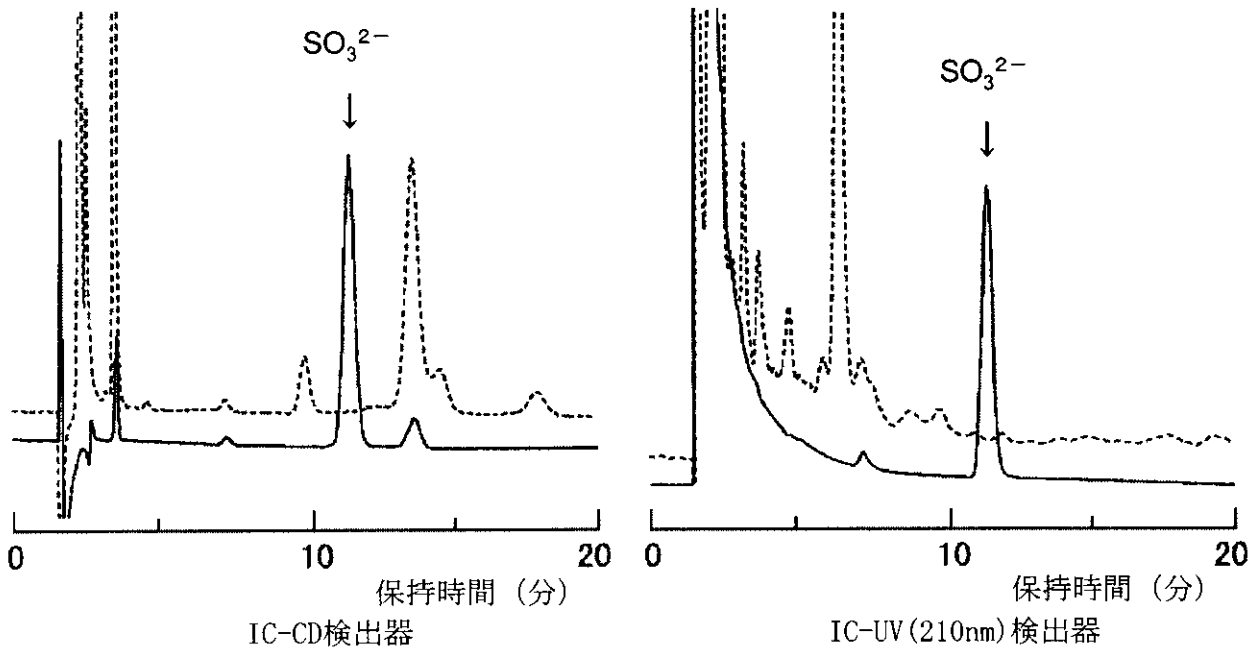


図6 ブランク溶出液及び二酸化硫黄標準溶液のイオンクロマトグラム  
 ブランク溶出液、—— 二酸化硫黄標準溶液 (10 μg/mL)

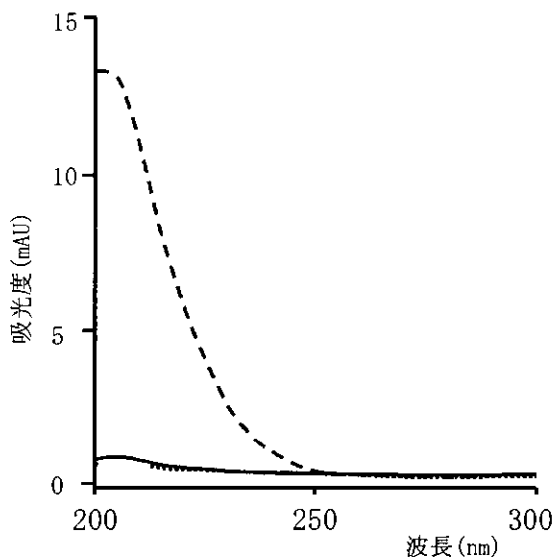


図7 HPLCにおける亜硫酸イオン及びブランク溶出液中不純物のUVスペクトル

- 亜硫酸イオン (二酸化硫黄として10 μg/mL 保持時間10.4分)
- ブランク溶出液中の不純物 (保持時間10.2分)
- ..... ブランク溶出液中の不純物 (保持時間10.4分)

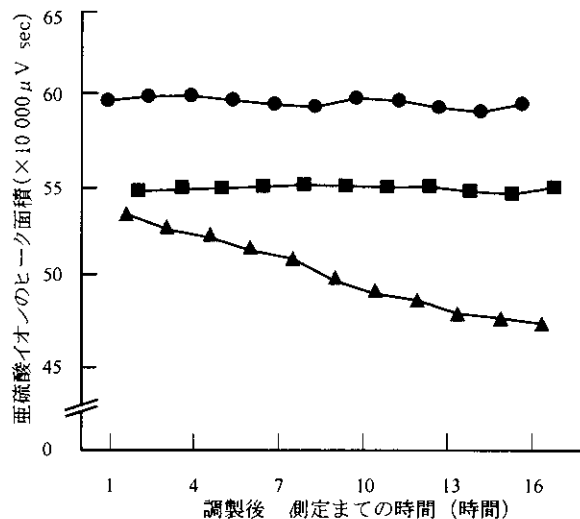


図9 標準溶液及びHPLC用試験用液中亜硫酸の安定性

- 二酸化硫黄標準溶液 (10 μg/mL 1%TEA含有)
- HPLC用試験溶液 (TEA無添加)
- ▲ HPLC用試験溶液 (1%TEA含有)

HPLC用試験溶液は、竹製割りばしを95℃の水で30分間溶出して得られた溶出液をろ過したたけのもの及び1%濃度となるようTEAを添加した後ろ過したものについて測定した。

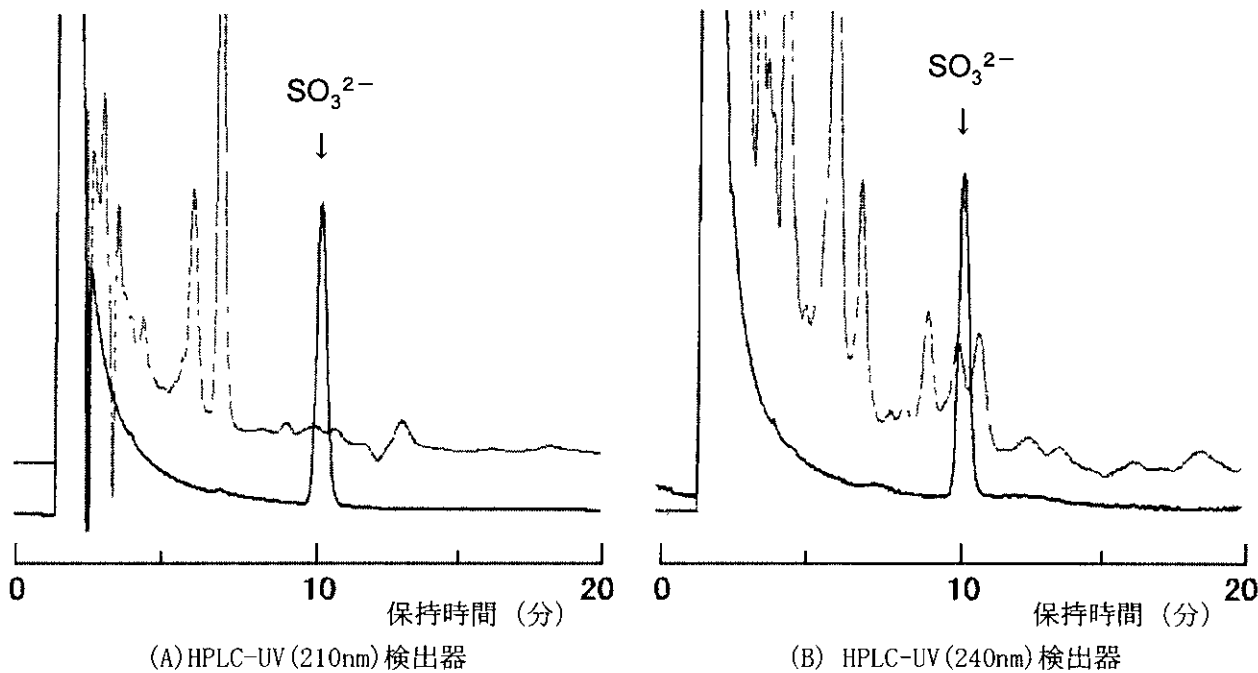


図8 ブランク溶出液及び二酸化硫黄標準溶液の高速液体クロマトグラム

ブランク溶出液、 — 二酸化硫黄標準溶液 (10 μg/mL)

表1 浸出用液の違いによる二酸化硫黄溶出量の比較

浸出用液	二酸化硫黄溶出量
水	8.80 ± 0.45 *
20%エタノール	8.62 ± 0.82
4%酢酸	9.40 ± 0.38

\* 平均値±標準偏差(μg/mL)、n=3

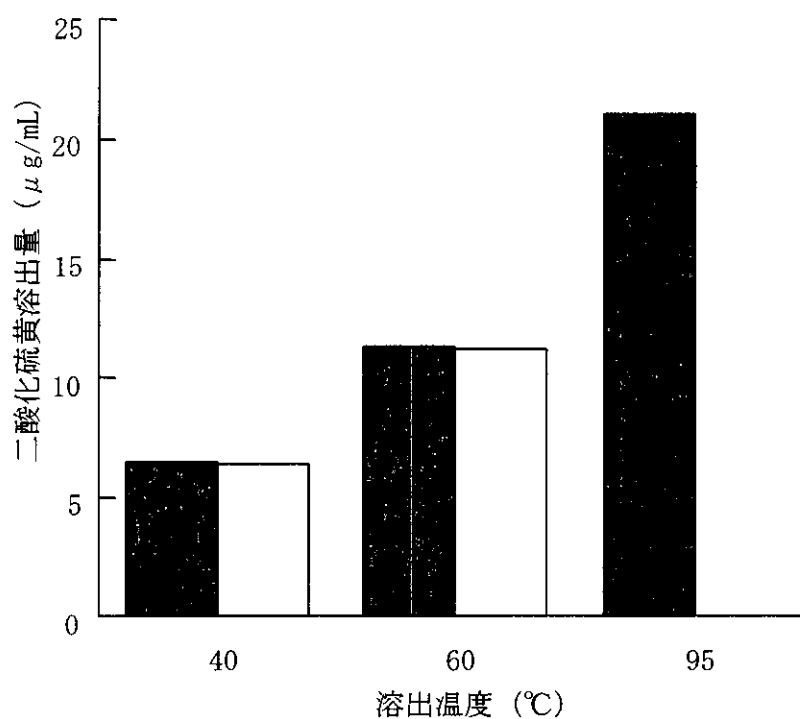


図10 溶出温度と二酸化硫黄溶出量との関係

浸出用液 ■ 水、□ 20%エタノール

竹製割りばしの表面積1 cm<sup>2</sup>当たり2 mLの浸出用液を用い、95°Cで30分間の溶出試験を行い、溶出液中の二酸化硫黄量をIC (UV検出器) により測定した。95°C、20%エタノールは沸騰により溶出試験不能。

表2 市販竹製割りばしの二酸化硫黄分析結果

試料番号	割りばしの形態	溶出温度(°C)	HPLC法	アルカリ滴定法
1	利休	95	25.8 ± 6.26 *	23.5 ± 3.91
2	天削	95	24.0 ± 12.3	23.2 ± 13.4
3	双生	95	23.7 ± 4.20	24.6 ± 3.36
4	双生	95	16.6 ± 6.33	15.7 ± 6.15
5	元禄	95	15.5 ± 6.62	14.9 ± 7.31
6	双生	95	12.2 ± 2.98	11.0 ± 3.10
7	双生	95	8.61 ± 3.98	9.13 ± 2.21
8	双生	95	6.04 ± 4.46	6.74 ± 3.83
9	双生	95	3.98 ± 0.98	4.03 ± 2.02
10	双生	95	ND	ND **
11	双生	95	ND	ND
12	利休	95	ND	ND
-----				
1	利休	60	10.7 ± 2.96	11.2 ± 2.61
2	天削	60	10.5 ± 6.22	10.3 ± 6.68
3	双生	60	11.3 ± 4.11	10.4 ± 4.00
4	双生	60	9.85 ± 3.21	9.98 ± 3.15
5	元禄	60	6.71 ± 4.31	7.25 ± 4.81
6	双生	60	5.36 ± 1.51	5.21 ± 1.41
7	双生	60	4.12 ± 2.51	4.44 ± 2.08
8	双生	60	1.95 ± 1.05	ND
9	双生	60	1.49 ± 1.04	ND
10	双生	60	ND	ND
11	双生	60	ND	ND
12	利休	60	ND	ND

\* 二酸化硫黄としての検出量、平均値±標準偏差 (μg/cm<sup>2</sup>)、n=3

\*\* ND HPLC法は 1.2 μg/cm<sup>2</sup>未満、アルカリ滴定法は 4 μg/cm<sup>2</sup>未満

表3 亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、二酸化硫黄、  
ピロ亜硫酸カリウム及びピロ亜硫酸ナトリウムの使用基準

対象食品	二酸化硫黄としての 残存量	対象食品	二酸化硫黄としての 残存量
こま、豆類及び野菜	使用しては ならない	キャンテトチェリー 及び糖蜜	0.30g/kg未満
かんぴょう	5.0g/kg未満	糖化用タピオカてんぷん	0.25g/kg未満
乾燥果実(干しふとうを除く)	2.0g/kg未満	水あめ	0.20g/kg未満
干しふとう	1.5g/kg未満	天然果汁(5倍以上に希釈 して飲用に供するもの)	0.15g/kg未満
こんにやく粉	0.90g/kg未満	甘納豆及び煮豆	0.10g/kg未満
乾燥しやかいも、セラチン 及びティションマスタート	0.50g/kg未満	えび及び冷凍生かに	0.10g/kg未満**
果実酒* 及び雑酒	0.35g/kg未満	その他の食品	0.030g/kg未満***

\* 果実酒の製造に用いる酒精分1容量パーセント以上を含有する果実搾汁およびこれを濃縮したものを除く

\*\* むき身について

\*\*\*キャンテトチェリーの製造に用いるさくらんぼ、ヒール製造に用いるホップ並びに果実酒に用いる果汁、  
及び酒精分1容量パーセント以上を含有する果実搾汁およびこれを濃縮したものを除く



G 健康危険情報  
なし

2 学会発表  
なし

H 研究発表

1 論文発表

1) 船山恵市、金子令子、羽石奈穂子、荻野周三、東京都健康安全研究センター年報、55、(2004) 投稿中

I 知的財産権の出願・登録状況

1 特許取得 なし

2 実用新案登録 なし

3 その他 なし

## 国際標準化機構（ISO）における玩具の規格基準に関する調査研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所  
分担研究者 高野 忠夫 （財）化学技術戦略推進機構  
研究協力者 篠原 恒久 （財）日本文化用品安全試験所  
研究協力者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

国際標準化機構（ISO）は1997年、玩具に関するISO規格 ISO 8124-3「Safety of toys - Part 3 Migration of certain elements」を設定した。この規格では、6歳児以下の幼児用玩具を対象として、有害性の高いアンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀及びセレンの8元素について溶出基準を定め、玩具別の検体の作成法や溶出試験法等を定めている。

（社）日本玩具協会に申請された我が国で上市前の未流通玩具のうち、塗装部位、塗料、インク、クレヨンなど500検体について、この規格に準し8元素の溶出量を調べた。その結果、99%（495検体）は基準値以下であったが、1%（5検体）が基準値を超えた。基準値を超えた試料はすべて塗装部位からの鉛の溶出であり、また基準値の1/2以上で検出されたものも大半は鉛であった。基準値の1/2以上にはクロムもみられたが、クロムは鉛と同時に検出される例が多く、顔料としてのクロム酸鉛の使用が推測された。バリウムは基準値の1/2以下ではあるが大部分の試料から検出された。また、カドミウムも基準値の1/2以下で一部の試料から検出された。一方、水銀、アンチモン、ヒ素、セレンはいずれの試料からも検出されなかった。

次に、玩具の塗装以外の本体部分からの重金属の溶出量を測定した。玩具786検体を材質別に分類すると、ポリ塩化ビニルが65%と圧倒的に多数であった。次いでABS樹脂が25%、ポリスチレンが39%であり、これら3種類で90%以上を占めていた。そこでこの3種類の材質のうち様々に着色された53検体を選び、8元素の溶出試験を行った。その結果、いずれの材質についても、またいずれの元素についても検出限界を超える溶出はみられなかった。玩具からの8元素の溶出は、ほとんどが玩具の塗装に由来するものであり、本体部分からの溶出は極めて少ないものと推定された。

一方、このISO規格の溶出基準値及び分析補正值の設定根拠について調査を行った。溶出基準値は1970年代の欧州圏の成人の一日摂取量の概算を基に、子供の玩具の一日取り込み量を8 mg/dayとして算出された値であった。また、分析補正值は当時の欧州の各研究室間における分析結果の統計的不確実性による合否判定の誤りをなくすために

導入されたものであった。しかし、摂取量を根拠に設定された基準値が現在の安全性評価法に対応できるのか、また、分析補正值についても分析精度が向上した現状でも必要であるのか疑問が残った。

今回の調査で明らかとなったように、乳幼児用玩具、特にその塗装部分においては、鉛、クロム、バリウム、カドミウムのような有害性の高い元素が ISO 規格の基準値を超えて溶出する可能性がある。そのため、これらの元素の玩具からの溶出量を規制することは緊急の課題である。しかし、現行の ISO 規格 8124-3 の溶出基準値及び分析補正值の導入に関しては、さらに検討が必要であると結論された。

#### 研究協力者

杉山 喜重 (社)日本玩具協会  
 小瀬 達男 (財)化学技術戦略推進機構  
 川崎 智恵 国立医薬品食品衛生研究所

#### A 研究目的

我が国の玩具に関する衛生規制は、食品衛生法に基づく厚生労働省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」によって行われ、乳幼児が接触するおもちゃについて規格基準が定められている。しかし、この規格は 1972 年（昭和 47 年）に施行以来、2002 年に塩化ビニルを主成分とする合成樹脂の改正が行われたのみで今日に至っている。また、規格基準としては、一部の材質、玩具に対して、過マンガン酸カリウム消費量、蒸発残留物、重金属、カドミウム、ヒ素等の溶出基準値が定められているのみである。

一方、海外にあつては 1997 年、国際標準化機構 (International Standard Organization, ISO) が ISO 規格 8124-3 として、「Safety of toys - Part 3 Migration of certain elements」(玩具の安全性 - 第 3 部 特定元素の溶出) を定めている。この規格では、玩具に使用され溶出の可能性のある鉛、カドミウム、クロム等 8 種類の元素について、溶出基準値と分析補正值を設定している (表 1)。

(社)日本玩具協会は我が国の玩具の安全性確保のため、業界規格である玩具安全基準 (以下 ST 基準という) を定めている。この基準には、食品衛生法の規格基準とともに、ISO 規格 8124-3 の 8 元素の溶出規制の一部も取り入れている。また、申請された玩具について審査を行い、基準に合格した玩具に対しては ST マークの認証を行っている。

表 1 重金属 8 元素の基準値及び補正值

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
成形用粘土、フィンカー ペイントを除く全材料 (mg/kg)	60	25	1000	75	60	90	60	500
成形用粘土、フィンカー ペイント(mg/kg)	60	25	250	50	25	90	25	500
分析補正值 (%)	60	60	30	30	30	30	50	60

一方、食品衛生法で定めるおもちゃの規格基準においては、玩具の一部について重金属、カドミウム、ヒ素の溶出試験が定められているものの、対象となる玩具は限られており、また包括的な重金属試験が中心で個別の金属の規制はほとんど行われていない。

そこで、ISO 規格 8124-3 の 8 元素の溶出規制について、我が国の規格基準への導入が可能であるか検討を行うこととした。

昨年度は ISO 規格 8124-3 の内容及びその試験法の検討を行い、玩具顔料への適用を検討した。そこで、本年度は日本玩具協会に ST マーク取得のため申請された玩具のうち、玩具の塗装部分を中心に 500 検体の試験を行うとともに、玩具の塗装以外の本体部分についても試験を行った。また、ISO 規格の各金属の溶出基準値及び分析補正值の設定根拠等についても調査を行ったので報告する。

## B 研究方法

### 1 試料

#### ① 玩具塗装部分等

日本玩具協会の ST マークを取得するために、平成 15 年 4 月より 6 月まで ST 基準の試験用に持ち込まれた上市前の玩具サンプル（対象年齢 14 才以下）を主とする 500 検体を試料とした。玩具の種類及び測定対象部位の構成割合は以下の通りであった。

玩具の塗装塗膜部位	472	検体
塗装用塗料	8	
書画用インク	8	
クレヨン	9	
粘土	3	
	500	検体

#### ② 玩具本体部分

日本玩具協会の ST マークを取得するために申請された塗装玩具のうち、塗装を除いた本体部分について試験を行った。材質で分類

すると、塩化ビニル樹脂 (PVC) が 33 検体、アクリルニトリル・フタシエン・スチレン樹脂 (ABS) が 15 検体及びポリスチレン (PS) が 5 検体の合計 53 検体を試料とした。

### 2 試薬

塩酸 試薬特級品、昭和化学(株)等、精密分析用、和光純薬工業(株)

アンチモン、ヒ素、ハリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレン標準溶液 各元素 100 または 1000 ppm 標準液 (関東化学(株) または和光純薬工業(株)製) を 0.07 mol/L 塩酸を用いて適宜混和及び希釈し標準溶液とした。

### 3 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法

#### (1) 装置

ICP 発光分光分析装置 島津製作所 (株) 製 ICPS-1000IV または ICPS-7000

#### (2) 測定条件

##### ① ICPS-1000IV

高周波出力 10 kW

キャリアガス アルゴン 10 L/min

プラズマガス アルゴン 12 L/min

クーラントガス アルゴン 14 L/min

パージガス アルゴン 3.5 L/min

分析線波長 アンチモン 206.838 nm、

ヒ素 189.042 nm、ハリウム 233.527 nm、

カドミウム 226.502 nm、クロム 267.716 nm、

鉛 220.351 nm、セレン 196.026 nm、

水銀 194.227 nm

##### ② ICPS-7000

高周波出力 10 kW

キャリアガス アルゴン 0.6 L/min

クーラントガス アルゴン 8.0 L/min

補助ガス アルゴン 0.6 L/min

分析線波長 ヒ素 193.696 nm、

ハリウム 455.404 nm、上記以外は①に同じ

## 4 試験方法

### (1) 試料の調製

玩具の塗膜はカッター、クライナー等てきるだけ細かく削り取ったものを試料とし、塗料は乾燥させて得た皮膜をハサミ等て細かく切断したものを試料とした。インクは濾紙に均一に塗布した後常温で恒量となるまで乾燥して細かく切断したもの、あるいはインクそのものを試料とした。クレヨンは円筒硬化濾過紙に封し込み、ソックスレー抽出器で炭化水素系溶剤を用いて恒量になるまで油脂分を除去したものを試験に供した。また、玩具の材質（本体）部分はカッター及びハサミ等て出来るだけ細片したものを試料とした。

### (2) 試験溶液の調製

試料は 10 mg ~ 2 g 採取した。採取量が 100 mg ~ 2 g の場合は、 $37 \pm 2^\circ\text{C}$  に調整した試料の 50 倍量の 0.07 mol/L 塩酸と混合した。試料が 10 ~ 100 mg の場合は、50 ml の 0.07 mol/L 塩酸と混合した。混合液の pH が 1.5 より高い場合は 10 ~ 15 の pH になるまで、約 2.0 mol/L 塩酸を滴下した。光を遮断しなから、この混合液を  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  の温度条件下で 1 時間連続して振とう後、更に  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  で 1 時間放置した。放置後、ポアサイズ 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、試験溶液とした。

### (3) 検出限界

#### ① 玩具塗装部分等

検出限界は測定フランク (0.07 mol/L 塩酸) 値の標準偏差の 3 倍として求めた。

アンチモン 10 mg/kg、ヒ素 40 mg/kg  
ハリウム 0.2 mg/kg、カトミウム 0.2 mg/kg、クロム 0.5 mg/kg、鉛 2.0 mg/kg、水銀 2.0 mg/kg、セレン 2.5 mg/kg

#### ② 玩具本体部分

アンチモン 50 mg/kg、ヒ素 50 mg/kg、ハリウム 0.5 mg/kg、カトミウム 1.0 mg/kg、クロム 1.0 mg/kg、セレン 10.0 mg/kg、水銀 5.0 mg/kg、鉛 2.5 mg/kg

### (4) 測定値

測定値は、ISO 規格に従い、試料の分析値を分析補正值（表 1）により補正した値とした。

## C 研究結果及び考察

### I 玩具塗装部位からの 8 元素の溶出

#### 1 8 元素の溶出量測定結果

日本玩具協会の ST マークを取得するために持ち込まれた上市前の玩具の塗装塗膜部位、塗料、インク、クレヨン、粘土 500 検体について、ISO 8124-3 の試験法に基づいて重金属 8 元素の溶出量を測定した（表 2）。

その結果、99 % の検体では 8 元素の溶出量は基準値以下であった。一方、基準値を超える重金属が検出された玩具は 1 % に相当する 5 検体で、いずれも鉛であった。

また、上記の基準値を超えた検体以外で、基準値以下ではあるか、基準値の 1/2 以上の重金属が検出されたのは鉛が 7 検体とクロムが 3 検体であった。このうち、クロム 3 検体は鉛が基準以上検出された試料から同時に検出された。

他の重金属はいずれも基準値の 1/2 未満であった。それらのうち、検出頻度、検出量が最も高かったのはハリウムであり、半数以上の検体で基準値の 1/10 以上を示した。次いでクロムかしばしは検出され、カトミウムはまれに検出された。

一方、水銀、ヒ素、アンチモン、セレンについては、500 検体のいずれからも検出されなかった。

表2 重金属8元素の溶出量と検体数

	溶出量の区分				
	検出限界以下	基準値の 1/10 以下	基準値の 1/2 以下	基準値以下	基準値超過 (不合格)
アンチモン	500	0	0	0	0
ヒ素	500	0	0	0	0
バリウム	18	213	269	0	0
カドミウム	492	7	1	0	0
クロム	423	67	7	3	0
鉛	437	35	16	7	5
水銀	500	0	0	0	0
セレン	500	0	0	0	0

## 2 8元素が基準値を超えて溶出した玩具

ISO規格において不合格と位置つけられる、基準値を超える量の重金属が検出されたのは500検体中5検体で、すべて玩具の印刷面及び塗装部分から検出された(表3)。

基準値を超えて検出された元素は5検体すべて鉛で、1000 mg/kgを超えるものか3検体あり、最高1700 mg/kgと基準値の約20倍も検出された。

それらの検体のうち4検体ではクロムも基準値以下ではあるか11～52 mg/kg検出された。そのうち3検体は基準値の1/2以上であった。そのほかに基準値の1/2以下であるか、バリウムか5検体すべてから検出された。

上記不合格の5検体は、3才以上を対象とする玩具3検体と6才及び10才以上を対象とする玩具2検体からなり、塗装の下地材料はABS(アクリルニトリル フタシエン・スチレン樹脂)、PS(ポリスチレン)、PVC(ポリ塩化ビニル)及びPC(ポリカーボネート樹脂)が用いられていた。また、塗装の色はすべて彩色混合で、鉛の溶出量との関連は明確でなかった。

基準値を超える鉛の溶出が認められた5検

体は、その後改良が加えられ、基準値以下の溶出量に減少していることを確認した後、STマークの取得が認められた。

## 3 8元素が基準値の1/2から基準値までの範囲で溶出した玩具

ISO規格の溶出基準値に適合し合格のレベルにあるか、潜在的に不適合となる可能性がある、基準値の1/2から基準値までの範囲で検出された玩具数は7検体あり、すべて玩具の塗装部位から検出され、いずれも鉛であった(表4)。なお、基準値の1/2から基準値の範囲のクロムは、前述のように、基準値以上の鉛が検出された検体で同時に検出された。

7検体の玩具に含まれるその他の重金属では、バリウムが基準値の40%以下であるかすべての検体から検出され、クロムは基準値の1/3以下であるか5検体から検出された。また、カドミウムが10mg/kg程度1検体から検出された。

検出された鉛、クロム、バリウム及びカドミウムと、塗装の色種など塗膜構成要因との関連については不明であった。

表3 基準値を超えて元素が溶出した検体

No	種類	玩具					溶出量 (mg/kg)							
		試料部位	試料部位の色	対象年齢	生産地域		S b	A s	B a	C d	C r	P b	H g	S e
1	乗り物玩具 (基材 PS)	本体塗装	銀、赤紫、緑、 青	3才以上	東アジア	ND	ND	140	ND	31	520	ND	ND	
2	遊び道具 (基材 PS)	印刷面	混合色	3才以上	東アジア	ND	ND	80	ND	40	1400	ND	ND	
3	装飾品入れ箱 (基材 ABS, PC)	塗装	金色(主)、赤	3才以上	東アジア	ND	ND	100	ND	ND	1100	ND	ND	
4	遊び道具とシ ート(基材 ABS, PVC)	塗装と印刷 面	金色と緑(主)、 赤、黒	6才以上	東アジア	ND	ND	140	ND	52	1700	ND	ND	
5	乗り物玩具 (基材 ABS, PS)	本体とコロン トローラー の塗装	緑(主) その他	10才以 上	東アジア	ND	ND	310	ND	11	125	ND	ND	

ND 検出限界以下

表4 基準値の1/2から基準値までの範囲で元素が溶出した検体

No	玩具			溶出量 (mg/kg)									
	玩具の種類	試料の部位	試料部位の色	対象年齢	生産地域	S b	A s	B a	C d	C r	P b	H g	S e
2	乗り物玩具	本体及びホイール部分の塗装	白、青、黒、銀色	不明	不明	ND	ND	100	ND	3	80	ND	ND
1	乗り物玩具	ホイール部分及び部品品の塗装	銀色	6才以上	東アジア	ND	ND	210	ND	ND	60	ND	ND
3	空気注入塩ヒ製人形	塗装(絵柄)	白、黒、オレンジ	不明	不明	ND	ND	380	10	14	80	ND	ND
4	装飾品及びホイキュア	塗装	彩色混合	6才以上	東アジア	ND	ND	200	ND	14	60	ND	ND
5	スポーツセノト	塗装	彩色混合	6才以上	東アジア	ND	ND	330	ND	15	60	ND	ND
6	遊び道具及びホイキュア	塗装	白、赤、黄、黒、オレンジ	6~9才	東アジア	ND	ND	120	ND	13	70	ND	ND
7	装飾玩具	本体及び部品品の塗装	彩色混合	3~6才	東アジア	ND	ND	230	ND	ND	80	ND	ND

ND 検出されない



#### 4 玩具塗装部位からの溶出に対する考察

これらの結果から、重金属 8 元素の中で唯一鉛のみが玩具の塗装部位から基準値を超えて検出された。また、基準値以下ではあるか、溶出か認められたのはクロム、ハリウム及びヒカトミウムであった。

鉛が多く検出される場合、表 3 及び表 4 で見られるようにクロムも同時に検出される傾向があること、また、鉛の溶出量がその基準値の 1/10 以下である場合 (472 検体)、クロムの溶出量もその基準値の 1/10 以下でほとんど検出 (490 検体) されていないことから、鉛が多く検出される場合には、顔料としてクロム酸鉛の使用が示唆される。クロム酸鉛を使用する場合には、鉛やクロムの溶出に対して特別の考慮を払う必要がある。

ハリウムは過半数の玩具サンプルから基準値の 1/10 以上検出され、溶出頻度が最も高かった。ハリウムは顔料の基材として、ほぼすべての塗料で使用されていると推察される。顔料として用いられるのは硫酸ハリウムと考えられるか、硫酸ハリウムは本来酸に不溶であることから、不純物として存在する酸可溶の塩化ハリウム等が溶出したと推定される。ハリウムは基準値が高いため、溶出量は

すべて基準値の 1/2 以下であり、基準値を超えて検出される可能性は低い。現状の硫酸ハリウムの純度、配合量でも基準値を超えることはないと思われる。しかし、不純物のより少ない硫酸ハリウムを用いて、溶出量を低く抑えるように努力する必要があろう。

水銀、アンチモン、ヒ素、セレンについては、現状の塗料の使用水準を維持している限り、ほとんど検出されないと考えられる。

## II 玩具本体部分からの 8 元素の溶出

日本玩具協会の ST マークを取得するために ST 基準の適否試験を行った玩具について、塗装以外の本体部分の重金属の溶出量を ISO 規格 8124-3 の 8 元素の試験方法に基づいて測定した。

### 1 玩具本体部分の材質

ST マークの適否試験を行った試料は、表 5 に示すように総数 786 検体であった。それらを材質別に分類すると、ポリ塩化ビニル (PVC) が玩具全体の 65% を示しており、圧倒的に多数であった。次いで、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂が 25%、ポリスチレン (PS) が 3.9% であり、これら 3 種類で 90% 以上を占めていた。

表 5 玩具の材質別検査件数

材 質	件 数
PVC ポリ塩化ビニル	510
ABS アクリルニトリルブタジエンスチレン共重合体	201
PS ポリスチレン	31
PE ポリエチレン	5
EVA エチレン酢酸ビニル共重合体	4
PA ポリアミド (ナイロン)	4
PU ポリウレタン	4
PP ポリプロピレン	2
PET ポリエチレンテレフタレート	1
SBS スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体	1
ポリエステル繊維	3
スチレン系エラストマー	3
木	11
綿	6

表6 玩具の塗装以外の本体部分における8元素の溶出量

試料	No (色)	含有量 (mg/kg)							
		Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
お面	1 白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 緑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3 肌色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボール	4 メタルレッド	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5 メタルブルー	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	6 メタルイエロー	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7 メタルグリーン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	8 オレンジ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
人形	9 乳白色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10 黒	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	11 透明白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	12 肌色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	13 茶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	14 薄肌色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PVC 動物玩具	15 白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	16 濃紺	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	17 赤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	18 水色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	19 オレンジ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	20 黄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	21 クリーム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	22 透明黄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	23 青	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	24 赤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	25 ピンク	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	26 薄ピンク	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乗物玩具	27 黄緑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	28 薄灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
空気注入玩具	29 赤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30 黄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	31 青	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	32 緑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	33 黒	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ABS 人形 動物玩具 乗物玩具 ブロック 菓子玩具	1 白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 カーキ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3 群青	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4 濃灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5 黄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	6 水色	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7 金茶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	8 灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	9 赤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10 クリーム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	11 黒	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	12 薄灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	13 黄緑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	14 青	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	15 ピンク	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PS 乗物玩具 ままごと 音楽玩具	1 透明黒	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 透明	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3 クリーム	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4 こげ茶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5 オレンジ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

## 2 各種材質の玩具本体部分からの溶出試験

玩具の本体部分に最も汎用されていた前述のPVC、ABS樹脂及びPSの3種類の材質について、いずれも様々に着色された53検体を選び、8元素の溶出試験を行った。

結果は表6に示すように、いずれの材質についても、また、いずれの元素についても溶出量が検出限界を超えるものはなかった。

## 3 玩具本体部分からの溶出に対する考察

今回試験を行った玩具本体部分については、全検体でいずれの金属も検出されなかった。一方、これらの玩具の塗装部分については、基準値以下ではあるか、5検体から鉛、3検体からバリウム、2検体からクロムが検出された。

以上のことから、玩具における8元素の溶出はほとんどすべてが玩具の塗装に由来するものであり、本体からの溶出は極めて少ないものと考えられた。

## Ⅲ ISO規格における溶出基準値及び分析補正值の設定根拠について

### 1 一日摂取限度値の設定根拠

#### (1) ISOにおける8元素の溶出基準値及び一日摂取限度値

ISO規格8124-3では8元素の溶出基準値(表1)を定めており、その根拠として緒言に一日摂取限度値(表7)を示している。これらの溶出基準値及び一日摂取限度値は欧州規格EN71-3(1994)に準拠して制定されたものである。ただし、アンチモンについてはEN71-3における一日摂取限度値の0.2µgから14µgに変更かなされている。この一日摂取限度値は各元素の体内吸収率により算出されたもので、その体内吸収率は欧州評議会指令88/378/EEC「Toy Safety Directive」の定義に従ったものであるとISO規格8124-3中

に記載されている。そこで、88/378/EECに記載されていた各元素の一日摂取限度値の設定根拠を調査した。

#### (2) 88/378/EECで設定された8元素の摂取限度値の根拠

88/378/EECで設定された8元素の一日摂取限度値の設定根拠は、1985年に欧州共同体(EC)の科学諮問委員会が発表したReport EUR 12964 page 33-45に記載されており、これら元素の一日摂取限度値は以下の資料を基に考えられたものであった。

1 トイツ規定 玩具 (Speelgoed besluit van 13/02/76 - 15/12/78 - 28/07/79)

2 ヘルキー規定 *Projet d'arrete' Royal concernant l'amise sur le marche' de jouets et objets usuels pour enfants*

3 英国規定 1974 No 1367 Consumer protection - The toys (Safety regulation 1974)

4 欧州規格 EN 71-3 (1982) 及びその原案となった欧州規格委員会 (CEN) の毒性グループのコメント及び情報

1～4における規制値を表8に示した。

ECの科学諮問委員会は当初、EN71-3(1982)について玩具の科学的安全性の評価を試みたが再考の必要があったため、CEN、トイツ及びヘルキーで既に確立されていた玩具からの元素の溶出基準値の妥当性について、以下の項目を討議した。

- ・一般的に危険な化学物質やその配合品は最終製品やそのコーティングには含まれない。
- ・毒性を有する物質の体内吸収率は、潜在的危険性を有する物質の玩具中の総含有量よりも重要である。玩具からの物質の溶解性のある抽出量は毒性学的に意味があり、そのまま子供の吸収量とみなされる。この抽出量は玩具毎に考慮すべきで

表7 ISO 8124-3の緒言に記載された一日摂取限度値

元素	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
限度値 (μg)	14*	0.1	250	0.6	0.3	0.7	0.5	50

\* EN71-3 1994の 0.2 μg から変更

表8 ヨーロッパにおける玩具からの溶出限度値に関する規制値

	ドイツ規定 (1979)		ヘルギー規定		英国規定 (1974)	CEN-EN 71 (1982)
	胃液*1 mg/100mg (mg/kg)	唾液*2 mg/cm <sup>2</sup>	胃液*1 mg/100mg (mg/kg)	唾液*2 mg/cm <sup>2</sup>	胃液*3 mg/kg	胃液*3 mg/kg
As	0.001 (10)	0.001	0.001 (10)	0.001	100	100
Sb	0.005 (50)	0.005	0.005 (50)	0.005	250	250
Ba	0.02 (200)	0.02	0.02 (200)	0.02	500	500
Cd	0.001 (10)	0.001	0.001 (10)	0.001	100	100
Cr	0.1 (1000)	0.1	0.1 (1000)	0.1	250	100*4
Pb	0.02 (200)	0.02	0.02 (200)	0.02	-	250
Hg	0.0005 (5)	0.0005	0.0005 (5)	0.0005	100	100
Se	0.001 (10)	0.001	0.001 (10)	0.01	-	-
Total	-	-	-	-	2500	-

\*1 擬似胃液 pH 1.5 (HCl 0.07 M)、1時間 (振とう) + 1時間、37°C

\*2 擬似唾液 pH 8.8、1時間 (振とう) + 1時間、37°C

\*3 擬似胃液 pH 1.5、1時間 (振とう) + 1時間、21°C

\*4 塗料では250 mg/kg